

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-115729

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

H01F 10/14
H01F 41/18

(21)Application number : 07-269634

(71)Applicant :

MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1995

(72)Inventor :

SHIMADA HIROSHI
KITAGAMI OSAMU
KATO KAZUTERU
RI EITOU(54) ULTRAMICROCRYSTAL MAGNETIC FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable forming an ultramicrocrystal magnetic film on a substratum like an organic film whose heat resistance is comparatively low, by making it possible to form an ultramicrocrystal magnetic film exhibiting high electric resistance and soft magnetism at a comparatively low temperature.

SOLUTION: This ultramicrocrystal magnetic film contains ceramics phase and ferromagnetic ultramicrocrystal phase. The ceramics phase contains at least one out of O, N and C, and at least two ceramics phase constituent elements B, Al, Si, Zr and Hf whose affinity to O, N and C is higher than Fe and Co which are elements constituting ferromagnetic ultramicrocrystal phase. Preferably, the state of dispersion of the ferromagnetic ultramicrocrystal phase in the ceramics phase is controlled, so that electric resistivity is at least 200 [$\mu\Omega\text{cm}$] and coercive force is at most 1.5 [Oe].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

04.10.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-115729

(43)公開日 平成9年(1997)5月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 10/14			H 0 1 F 10/14	
41/18			41/18	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-269634

(22)出願日 平成7年(1995)10月18日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年8月29日
 社団法人電気学会主催の「マグネティックス研究会」に
 おいて文書をもって発表

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72)発明者 島田 寛

宮城県仙台市青葉区桜ヶ丘7丁目37-10

(72)発明者 北上 修

宮城県仙台市泉区館1丁目6-16

(72)発明者 加藤 和照

宮城県仙台市太白区門前町4-2 大年寺
コーポ1-F

(72)発明者 李 衛東

宮城県仙台市宮城野区幸町5-5

(74)代理人 弁理士 山下 穰平

(54)【発明の名称】 超微結晶磁性膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高電気抵抗且つ軟磁性を示す超微結晶磁性膜を比較的低い温度下で製造できる様にし、かくして有機フィルム等の比較的耐熱性の低い基材上での超微結晶磁性膜の作製を可能ならしめる。

【解決手段】 セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜であって、セラミックス相がO, N, Cのうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性が強磁性超微結晶相を構成する元素Fe, Coよりも高い少なくとも2つのセラミックス相構成元素B, Al, Si, Zr, Hfとを含んで構成されており、セラミックス相中の強磁性超微結晶相の分散状態が制御されて、電気抵抗率200 [$\mu\Omega\text{cm}$] 以上且つ保磁力1.5 [Oe] 以下とされている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜であって、前記セラミックス相が酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性が前記強磁性超微結晶相を構成する元素よりも高い少なくとも2つのセラミックス相構成元素とを含んで構成されていることを特徴とする、超微結晶磁性膜。

【請求項2】 セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜であって、前記セラミックス相を酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対し親和性のある少なくとも2つのセラミックス相構成元素とを用いて構成することによって該セラミックス相中の前記強磁性超微結晶相の分散状態が制御され、電気抵抗率 $200[\mu\Omega\text{cm}]$ 以上且つ保磁力 1.5

$[Oe]$ 以下とされていることを特徴とする、超微結晶磁性膜。

【請求項3】 前記セラミックス相構成元素はホウ素、アルミニウム、シリコン、ジルコニウムまたはハフニウムであることを特徴とする、請求項1または2に記載の超微結晶磁性膜。

【請求項4】 前記セラミックス相はホウ素とアルミニウム、シリコン、ジルコニウム及びハフニウムのうちの少なくとも1つとを含んで構成されていることを特徴とする、請求項3に記載の超微結晶磁性膜。

【請求項5】 前記強磁性超微結晶相は鉄及びコバルトのうちの少なくとも1つを含んで構成されていることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の超微結晶磁性膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの超微結晶磁性膜を製造する方法であって、前記強磁性超微結晶相を構成する元素とともに、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つと前記セラミックス相構成元素とを基材上に堆積させ、その際に前記セラミックス相構成元素を複数用い、しかる後に熱処理することを特徴とする、高電気抵抗及び低保磁力をもつ超微結晶磁性膜の製造方法。

【請求項7】 前記強磁性超微結晶相を構成する元素とともに、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つと前記セラミックス相構成元素とを基材上にスパッタにより堆積させることを特徴とする、請求項6に記載の超微結晶磁性膜の製造方法。

【請求項8】 前記熱処理の際の温度が $200\sim300^{\circ}\text{C}$ の範囲であることを特徴とする、請求項6または7に記載の超微結晶磁性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性膜技術に属するものであり、特にセラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】磁気記録の高密度化に伴い、磁気ヘッド用軟磁性膜の研究が盛んに行なわれている。それとともに、電子デバイスの高機能化に伴い、これらと接続される磁気素子及び磁気回路の小型化及び高周波領域適性の向上が要求されている。高周波領域適性としては、高周波環境下での損失低減が大きな課題である。この損失低減を実現するためには高電気抵抗化を図ることが肝要であり、その様な磁性膜として、強磁性超微結晶をセラミックス相中に分散した形態のヘテログラニューラー構造の膜（超微結晶磁性膜）が提案されている。

【0003】超微結晶磁性膜を製造する方法としては、鉄(Fe)やコバルト(Co)等の強磁性元素ならびに酸素(O)、窒素(N)及び炭素(C)とこれらに対し親和性の高いセラミックス相構成元素とを同時にスパッタしてこれら元素を含むアモルファス膜を成膜し、次いで該アモルファス膜を熱処理することでセラミックス相中に強磁性超微結晶を生成させ2相構造を得ることが提案されている。

【0004】以上の様な超微結晶磁性膜によれば、強磁性超微結晶による軟磁性とセラミックス相による高電気抵抗率とを実現することができる。

【0005】しかして、従来より研究及び提案されている超微結晶磁性膜は、磁気ヘッドのためのものの転用が大部分であり、その用途におけるガラス溶着封止等の高温熱処理に耐え得る十分な耐熱性を考慮したものであった。また、従来の超微結晶磁性膜では、O、N及びCに対し親和性の高いセラミックス相構成元素としては1種類のものが用いられてるのが一般的である。

【0006】ところで、磁気素子の集積化及び電子デバイスとのハイブリッド化のためには、超微結晶磁性膜を例えば有機フィルム上に作製することが要求されると考えられる。そのためには、成膜時点あるいはその後の熱処理の際の温度が有機フィルムの耐熱温度（例えば 350°C ）以下の低温であることが要求される。

【0007】そこで、本発明は、高電気抵抗且つ軟磁性を示す超微結晶磁性膜を比較的低い温度下で製造できる様にし、かくして有機フィルム等の比較的耐熱性の低い基材上での超微結晶磁性膜の作製を可能ならしめることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、以上の如き目的を達成するものとして、セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜であって、前記セラミックス相が酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性が前記強磁性超微結晶相を構成する元素よりも高い少なくとも2つのセラミックス相構成元素とを含んで構成されていることを特徴とする、超微結晶磁性膜、が提供される。

【0009】また、本発明によれば、以上の如き目的を達成するものとして、セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜であって、前記セラミックス相を酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対し親和性のある少なくとも2つのセラミックス相構成元素とを用いて構成することによって該セラミックス相中の前記強磁性超微結晶相の分散状態が制御され、電気抵抗率 $200 [\mu\Omega\text{cm}]$ 以上且つ保磁力 $1.5 [\text{Oe}]$ 以下とされていることを特徴とする、超微結晶磁性膜、が提供される。

【0010】電気抵抗率は例えば $10^5 [\mu\Omega\text{cm}]$ 以下であり、保磁力は例えば $0.001 [\text{Oe}]$ 以上である。

【0011】本発明の一態様においては、前記セラミックス相構成元素はホウ素、アルミニウム、シリコン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、特に、前記セラミックス相はホウ素とアルミニウム、シリコン、ジルコニウム及びハフニウムのうちの少なくとも1つとを含んで構成されている。

【0012】本発明の一態様においては、前記強磁性超微結晶相は鉄及びコバルトのうちの少なくとも1つを含んで構成されている。

【0013】更に、本発明によれば、以上の如き目的を達成するものとして、以上の様な超微結晶磁性膜を製造する方法であって、前記強磁性超微結晶相を構成する元素とともに、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つと前記セラミックス相構成元素とを基材上に堆積させ、その際に前記セラミックス相構成元素を複数用い、しかる後に熱処理することを特徴とする、高電気抵抗及び低保磁力をもつ超微結晶磁性膜の製造方法、が提供される。

【0014】本発明の一態様においては、前記強磁性超微結晶相を構成する元素とともに、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つと前記セラミックス相構成元素とを基材上にスパッタにより堆積させる。成膜には、真空蒸着法やイオンプレーティング法やめっき法を用いることもできる。

【0015】本発明の一態様においては、前記熱処理の際の温度が $200\sim300^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0016】

【作用】超微結晶磁性膜の製造において、セラミックス相を、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性の高いセラミックス相構成元素少なくとも2つとから構成することで、スパッタ後に 300°C 以下の比較的低い温度で熱処理しても、電気抵抗率 $200 [\mu\Omega\text{cm}]$ 以上且つ保磁力 $1.5 [\text{Oe}]$ 以下の超微結晶磁性膜を得ることができる。これは、複数のセラミックス相構成元素を用いることで、セラミックス相中の強磁性超微結晶相の分散状態が制御され、低温での高電気抵抗且つ低保磁力の超微結晶磁性膜の製造が可能

となることに基づいている。

【0017】

【発明の実施の形態及び実施例】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態及び実施例を説明する。

【0018】尚、以下において、磁気的特性のデータについてはVSM（振動試料型磁束計）により、電気抵抗率については直列四端子法により、膜の結晶相と平均結晶粒径についてはCuK α 線を用いたX線回折法により、それぞれ測定したものである。透磁率の測定はワンターン・コイル法により行なった。

【0019】基板としてスライドガラス（松浪製#7059）を用い、該基板上に、RFマグネトロンスパッタ法を用いて、次の様にして超微結晶磁性膜等の磁性膜を製造した：

成膜装置；RFマグネトロンスパッタ装置

ターゲット；99.99%FeにB₂O₃チップ及びAl₂O₃チップを載せたもの

成膜条件；

到達圧力 $<2\times10^{-6} [\text{Torr}]$

アルゴン圧力 $=4 [\text{mTorr}]$

成膜速度 $=30\sim80 [\text{\AA}/\text{min}]$

熱処理条件；

到達圧力 $<5\times10^{-6} [\text{Torr}]$

処理時圧力 $<1\times10^{-5} [\text{Torr}]$

処理時間 $=1 [\text{時間}]$

直流磁場 $=500 [\text{Oe}]$ 。

【0020】（1）上記熱処理の際の温度（アニール温度 T_a ）を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化（ $4\pi M_s$ ）、保磁力（ H_c ）及び電気抵抗率（ ρ ）の変化を図1に示す。また、図2には、それぞれの熱処理条件で得られた磁性膜のX線回折パターンを示す。

【0021】図2から、成膜直後はアモルファスであるが、アニール温度 200°C では結晶化が生じ（超微結晶磁性膜化）、ピーク中心が $\alpha\text{-Fe}$ の位置となっていることがわかる。これは、 200°C の低温から既に $\alpha\text{-Fe}$ の析出とFe中のセラミックス構成元素と酸素の吐出しが始まっているものと推察される。

【0022】図1から、保磁力 H_c が最低となるアニール温度は 250°C であり、その際に得られる超微結晶磁性膜の電気抵抗率 ρ は $2100 [\mu\Omega\text{cm}]$ で飽和磁化 $4\pi M_s$ は $9.81 [\text{kG}]$ であった。

【0023】尚、得られた超微結晶磁性膜の組成は原子比でFe₅₃-B₄-Al₁₆-O₂₇であった。この超微結晶磁性膜の透磁率（Permeability）の周波数（Frequency）依存性を、図3に示す。図3から、 100MHz の高周波領域まで、 $\tan\delta=\mu''/\mu'$ で定義される損失が低いことがわかる。これは、従来の高温熱処理で得られた超微結晶磁性膜の損失と同等である（後述の図8参照）。

【0024】以上の様に、十分な低温熱処理にて高電気

抵抗率且つ低保磁力で高周波領域まで低損失の超微結晶磁性膜を実現することができた。

【0025】(2) 比較のために、スパッタ時に、ターゲットとして99.99% FeにB₂O₃チップのみを載せたものを使用する以外は上記と同様にして磁性膜を製造した。

【0026】上記熱処理の際の温度(アニール温度T_a)を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化(4πMs)、保磁力(H_c)及び電気抵抗率(ρ)の変化を図4に示す。また、図5には、それぞれの熱処理条件

10 得られた磁性膜のX線回折パターンを示す。
【0027】図4から、保磁力H_cが最低となるアニール温度は300℃であることがわかる。しかし、図5からわかる様に、アニール温度300℃までの熱処理ではパターンはブロードであり膜はほぼアモルファスであり、アニール温度350℃の熱処理により平均結晶粒径約150Åの結晶相へと大きな成長速度で結晶化(超微結晶磁性膜化)が進行しているのが認められる。ところが、図4からわかる様に、アニール温度350℃では、

十分低い保磁力H_cが得られない。

【0028】尚、得られた超微結晶磁性膜の組成は原子比でFe₄₀-B₂₅-O₃₅であった。

【0029】(3) 比較のために、スパッタ時に、ターゲットとして99.99% FeにAl₂O₃チップのみを載せたものを使用する以外は上記と同様にして磁性膜を製造した。

【0030】上記熱処理の際の温度(アニール温度T_a)を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化(4πMs)、保磁力(H_c)及び電気抵抗率(ρ)の変化を図6に示す。また、図7には、それぞれの熱処理条件

30 得られた磁性膜のX線回折パターンを示す。
【0031】図7から、成膜直後から既に平均結晶粒径約40Åの結晶相が析出しており、この結晶相はアニール温度400℃まで殆ど同じであり結晶成長が抑制されていることがわかる。また、アニール温度が増加するとともに、ピーク中心がα-Fe(110)に近付いていくことがわかる。これは、アニール温度の増加に伴ってα-Feが析出しFe中のセラミックス構成元素と酸素が吐出されているものと推察される。しかし、図6から、保磁力H_cが最低となるアニール温度は400℃で

あり、低温熱処理では最低保磁力H_cは得られない。

【0032】尚、得られた超微結晶磁性膜の組成は原子比でFe₄₉-Al₁₇-O₃₄であった。

【0033】アニール温度は400℃で得られる超微結晶磁性膜の電気抵抗率ρは8820[μΩcm]で飽和磁化4πMsは8.82[kG]であった。この超微結晶磁性膜の透磁率(Permeability)の周波数(Frequency)依存性を、図8に示す。図8から、100MHzの高周波領域まで、tanδ=μ''/μ'で定義される損失が低いことがわかる。

【0034】(4) 以上の実施例において、B₂O₃の代わりにBNやB₄Cを用いた場合、Al₂O₃の代わりにAlの窒化物や炭化物を用いた場合、及び、Alの代わりにシリコン(Si)やジルコニウム(Zr)やハフニウム(Hf)を用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0035】

【発明の効果】以上の様に、本発明によれば、十分な低温熱処理にて高電気抵抗率且つ低保磁力で高周波領域まで低損失の超微結晶磁性膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アニール温度を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化、保磁力及び電気抵抗率の変化を示すグラフである。

【図2】磁性膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図3】超微結晶磁性膜の透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図4】アニール温度を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化、保磁力及び電気抵抗率の変化を示すグラフである。

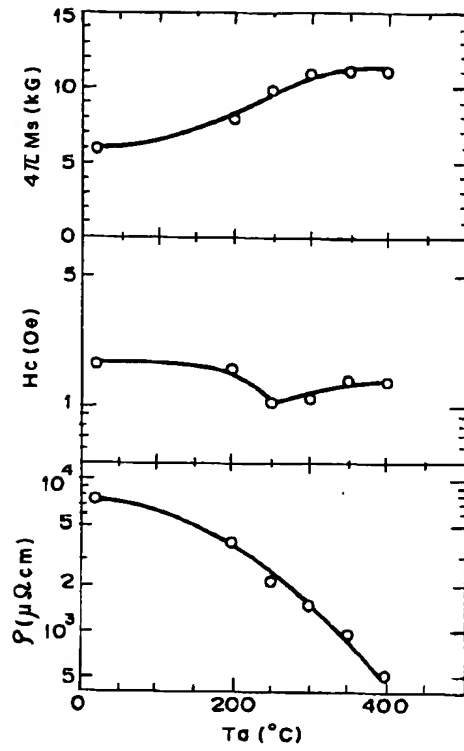
【図5】磁性膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図6】アニール温度を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化、保磁力及び電気抵抗率の変化を示すグラフである。

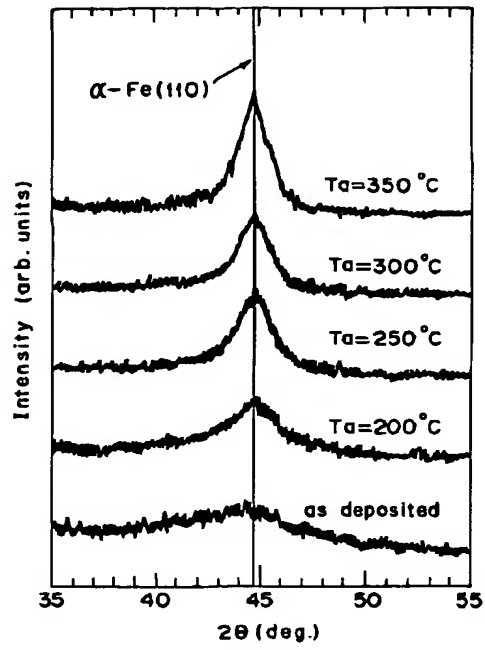
【図7】磁性膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図8】超微結晶磁性膜の透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図1】

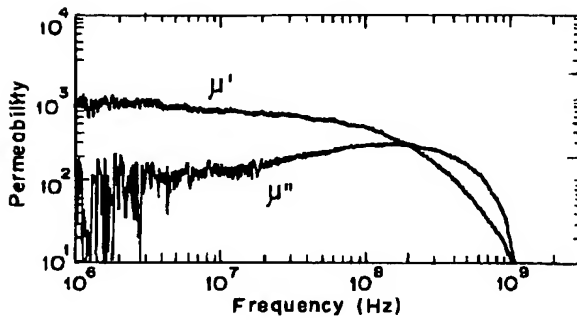


【図2】

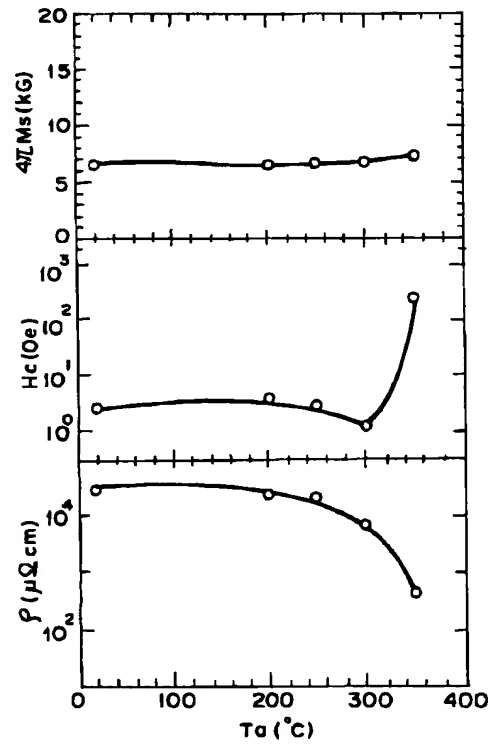
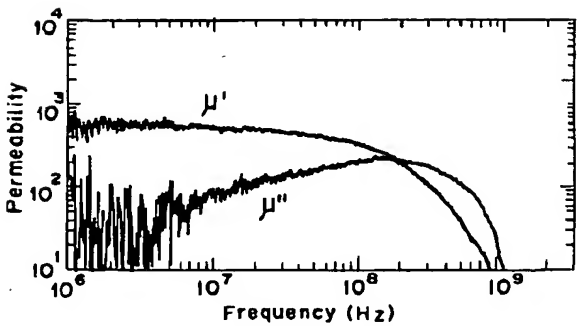


【図4】

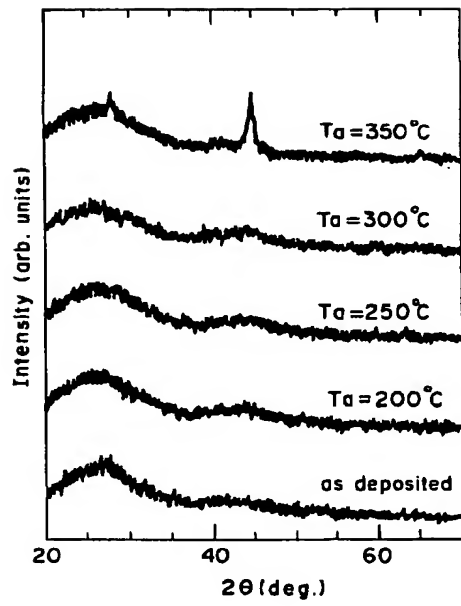
【図3】



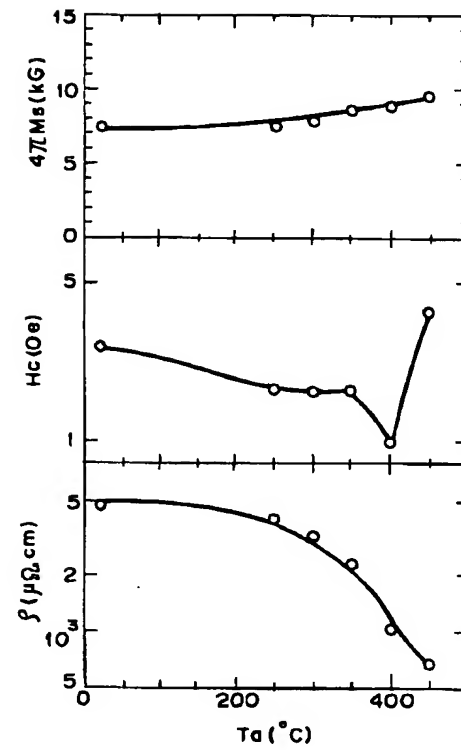
【図8】



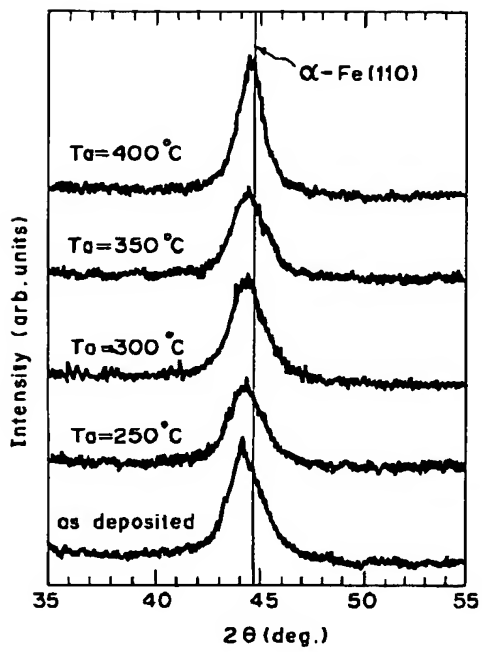
【図5】



【図6】



【図7】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01F 10/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01F 10/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-86036, A (Amorphous Denshi Device Kenkyusho K.K.), 31 March, 1995 (31.03.95) (Family: none)	1, 4, 7, 8
A		2, 3, 5, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2000 (17.02.00)

Date of mailing of the international search report
29 February, 2000 (29.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.